

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-031691

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 29/78

(21)Application number : 09-189954

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1997

(72)Inventor : UENO KATSUNORI

(30)Priority

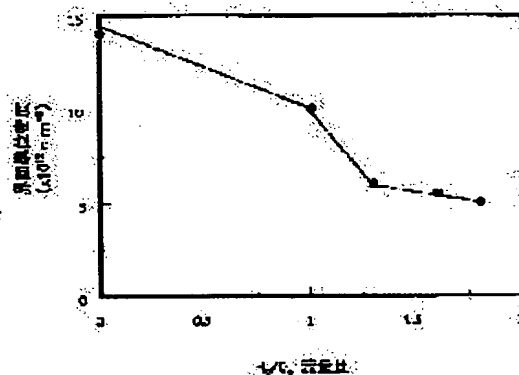
Priority number : 09123619 Priority date : 14.05.1997 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR FORMING THERMAL OXIDIZED FILM FOR SILICON CARBIDE SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce surface level density after the formation of a thermal, oxidized film for a silicon carbide semiconductor device.

SOLUTION: A thermal oxidized film forming method consists of growing a silicon oxide film by pyrogenic oxidation which causes thermal oxidation by introducing hydrogen oxygen. The flow ratio of hydrogen and oxygen is set 1:1, the flow of hydrogen is made larger than that of oxygen. After oxidation, the film is cooled in an atmosphere containing hydrogen at a rate in the range of 0.3-3° C/min. The temperature for taking the film out after cooling is set to 900° C or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3491050

[Date of registration]

14.11.2003

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device characterized by making flow rate of hydrogen and oxygen into flow rate with many flow rates of hydrogen rather than 1:1 in the thermal oxidation film formation approach of growing up the oxidation silicon film, by pie ROJIE nick oxidation which introduces and oxidizes hydrogen and oxygen thermally on the heated silicon carbide front face.

[Claim 2] The thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device characterized by being carried out in the ambient atmosphere in which the cooling process after oxidation contains a hydrogen atom on the heated silicon carbide front face in the thermal oxidation film formation approach of growing up the oxidation silicon film, by thermal oxidation, and the cooling rate being in the range of 0.3–3 degrees C / min.

[Claim 3] The thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device according to claim 2 characterized by cooling the range of at least 900 degrees C or less with the cooling rate of 0.3–3 degrees C / min.

[Claim 4] The thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device which is performed in the ambient atmosphere in which the cooling process after oxidation contains a hydrogen atom on the heated silicon carbide front face in the thermal oxidation film formation approach of growing up the oxidation silicon film, by thermal oxidation, and is characterized by the ejection temperature of the silicon carbide from a furnace being 900 degrees C or less.

[Claim 5] The thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device which is performed in the ambient atmosphere in which the cooling process after oxidation contains a hydrogen atom on the heated silicon carbide front face in the thermal oxidation film formation approach of growing up the oxidation silicon film, by thermal oxidation, and is characterized by the ejection temperature of the silicon carbide from a furnace being 800 degrees C or less.

[Claim 6] The thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device according to claim 1 characterized by being carried out in the ambient atmosphere in which the cooling process after oxidation contains a hydrogen atom, and the cooling rate being in the range of 0.3–3 degrees C / min.

[Claim 7] The thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device according to claim 1 characterized by performing the cooling process after oxidation in the ambient atmosphere containing a hydrogen atom, and cooling the range of at least 900 degrees C or less with the cooling rate of 0.3–3 degrees C / min.

[Claim 8] The thermal oxidation film formation approach of a silicon carbide semiconductor device given in either of claims 1, 2, 3, 6, or 7 characterized by the ejection temperature of the silicon carbide from a furnace being 900 degrees C or less.

[Claim 9] The thermal oxidation film formation approach of a silicon carbide semiconductor device given in either of claims 1, 2, 3, 6, or 7 characterized by the ejection temperature of the silicon carbide from a furnace being 800 degrees C or less.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a silicon carbide semiconductor device of having MOS (metal-oxide-film-semi-conductor) structure, using silicon carbide.

[0002]

[Description of the Prior Art] The band gap of silicon carbide (it is described as Following SiC) is large, and since a single figure is also large as compared with silicon, the maximum insulation electric field are the ingredients with which the application to a next-generation power semiconductor device is expected. And single crystals, such as 6 H-SiC and 4 H-SiC, can be quite quality, and can manufacture now. These are the alpha phases SiC of the form where the laminating of a sphalerite mold and the wurtzite mold was carried out. Until now, the prototype of schottky diode, end-fire array MOSFET, a thyristor, etc. is realized, and it is checked from the property as compared with conventional silicon that a property is dramatically good.

[0003] The oxidation silicon film (henceforth, SiO<sub>2</sub> it is described as the film) arises on a substrate front face by the so-called thermal oxidation put to the oxidizing atmosphere which is an elevated temperature about a silicon substrate, for example, contains oxygen or a steam in that case although the MOS mold semiconductor device using metal-oxide-semiconductor structure is in use, and the latest silicon LSI is the SiO<sub>2</sub>. The film is used as an insulator layer. SiC is SiO<sub>2</sub> which has a good semi-conductor-insulator layer interface in a front face by thermal oxidation like silicon. The film is obtained and it is the SiO<sub>2</sub>. From the ability to use the film as gate dielectric film or stabilization film, application to an MOS mold semiconductor device is possible similarly.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is SiO<sub>2</sub> to a front face by thermal oxidation like [ in SiC ] silicon. The film grows. This SiO<sub>2</sub> The interface of the film and SiC is SiO<sub>2</sub> which was pure and grew. It was said above that the film is available as a surface protective coat or gate dielectric film of an MOS mold semiconductor device. However, an old place, it sets to SiC and is SiO<sub>2</sub> by thermal oxidation. It is SiO<sub>2</sub> when the film is formed. Much reports that there is at least very much \*\*\*\*\* generated between the film and SiC as compared with the case where a consistency is a silicon substrate are made. [ for example, Shenoy, and J.N. Others : J.of Electron Materials, Vol.24 (1995), p.303] It is fatal that there are many consistencies as \*\*\*\*\* for the MOS mold semiconductor device which controls the carrier of the part near a \*\*\*\* front face. For this reason, some attempts for which at least \*\*\*\*\* decreases a consistency are made. Here, an oxidation process is explained in order to give the following explanation easy.

[0005] Drawing 4 is a flow chart showing the temperature change of an acid chemically-modified [ typical ] degree. That is, an axis of abscissa expresses time amount and the axis of ordinate expresses temperature. temperature T1 lower than the temperature which oxidizes setting -- a wafer -- an oxidation furnace -- introducing -- the temperature of after that and a furnace -- oxidation temperature T2 up to -- time amount tu to raise A process is the process of A. Then, temperature T2 t1 Only time amount oxidizes. Under the present circumstances, in an

oxidization furnace, steam, the wet oxygen which is oxygen in which the steam was included or the dry oxygen which does not contain a steam, etc. is passed as an oxidizing quality ambient atmosphere. This process B turns into an oxidation process. In the same temperature as oxidation, or the other temperature, a furnace is cooled through the annealing process C in the inside of suitable gas after it (Process D and time amount td). It is temperature T3 to the last. A wafer is taken out from a furnace. Generally in the production process of a silicon semiconductor device, annealing in the inside of inert gas, such as nitrogen and an argon, is needed at least for \*\*\*\*\* for reduction of a consistency etc. drawing — annealing time amount — t2 \*\*\*\*\* — it was shown. Moreover, although annealing temperature was made the same as that of oxidation temperature, you may change.

[0006] In an old report, there is a report that UV irradiation and plasma treatment are good as oxidation pretreatment. Moreover, some attempts for which at least \*\*\*\*\* decreases a consistency are made. For example, von Kamienski E.S. Others etc. are Materials Sci.and Eng.B29 (1995) and p.131. It was shown that set and the argon after that wet oxidation is better than dry oxidation and oxidation or annealing in the inside of foaming gas decreases a consistency at least in \*\*\*\*\* moreover, Shenoy and J.N. etc. — J.Electr.Mat.24 (1995) and p.303 It set and described being pretreatment before oxidation, and that insertion temperature etc. was important. Furthermore, Lipkin L.A. etc. is Proc.26th IEEE Semicond.Interface Specialist Conf.(1995) p.131. It sets, and it is temperature lower than oxidation temperature, and performing additional wet oxidation supposes that it is good for the reduction like \*\*\*\*\*.

[0007] Although such an attempt occurs, in SiC, it is dramatically difficult for \*\*\*\*\* to be still in a high level, and to be stabilized and to obtain good interface state density, and the improvement is demanded. Pure water is heated conventionally, and although the so-called approach of the wet oxidation which carries out bubbling of the oxygen there was taken, by the approach, there are control of the division ratio of water and oxygen being difficult and a problem of waterdrop being involved in at the time of a bubble and being easy to generate contamination.

[0008] In view of the above problem, presentation control is easy for the object of this invention, and is to offer the thermal oxidation film formation approach of a silicon carbide semiconductor device that at least \*\*\*\*\* can be reduced.

[0009]

[Means for Solving the Problem] It was presupposed for the above-mentioned technical-problem solution that this invention is based on pie ROJIE nick oxidation. That is, it is made for the flow rate of hydrogen and oxygen to turn into flow rate with many flow rates of hydrogen from 1:1 in the thermal oxidation film formation approach of growing up the oxidation silicon film, by pie ROJIE nick oxidation which introduced and oxidizes hydrogen and oxygen thermally on the heated silicon carbide front face.

[0010] Although the detail of the mechanism explaining the effect of the flow rate of the hydrogen and oxygen at the time of pie ROJIE nick oxidation is unknown, if flow rate of hydrogen and oxygen is made or more into 1:1 as the below-mentioned experimental result shows, at least in \*\*\*\*\* a consistency will decrease rapidly. Moreover, after forming an oxide film by thermal oxidation, it is good to be carried out in the ambient atmosphere in which the cooling process after oxidation contains a hydrogen atom, and for the cooling rate to be in the range of 0.3–3 degrees C / min.

[0011] If it is made such, as the below-mentioned experimental result shows, at least in \*\*\*\*\* a consistency will decrease about 20%. However, if a cooling rate is not much slow, since time amount will be taken, as a minimum, more than 0.3 degrees C / min are desirable. In the cooling process after the thermal oxidation film, the range of at least 900 degrees C or less shall be cooled with the cooling rate of 0.3–3 degrees C / min.

[0012] If especially the cooling rate of the low-temperature range is annealed as the below-mentioned experimental result shows, the same effectiveness will be acquired with having cooled slowly from the elevated temperature. Furthermore, it is carried out in the ambient atmosphere in which the cooling process after oxidation contains a hydrogen atom, and it is good that 900 degrees C or less of ejection temperature of the silicon carbide from a furnace are 800 degrees C or less still more desirably.

[0013] If it is made such, as the below-mentioned experimental result shows, at least in \*\*\*\*\*, a consistency will decrease substantially. The detail of a mechanism is unknown. If these means are piled up, the duplicate effectiveness will be acquired further.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Pie ROJIE nick oxidation is described for the thermal oxidation film formation approach of the silicon carbide semiconductor device of this invention as an example below. This approach introduces gaseous hydrogen and oxygen, makes them react, generates water, and acquires a wet ambient atmosphere by this. By examining the process conditions at the time of thermal oxidation, how at least \*\*\*\*\* which is the important property of an MOS mold semiconductor device reduces a consistency was acquired.

[0015] Referring to drawing below, an experimental result is explained and detail of the approach at least \*\*\*\*\* reduces a consistency is given.

aluminum dope of the carrier concentration of [experiment 1]  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  and the p mold SiC of a field bearing (0001) silicon side were used.

[0016] Although dry oxygen is passed at the time of the temperature up of a furnace, a wet ambient atmosphere or an inert atmosphere is also available for this. The various oxygen and the hydrogen of flow rate were passed after temperature up, and pie ROJIE nick oxidation was performed and compared for 1100 degrees C and 5 hours. Annealing made for 30 minutes and a cooling rate 3 degrees C/m at 1100 degrees C, and was taken out from the furnace at 700 degrees C. Annealing and the ambient atmosphere under cooling are nitrogen. The thickness of the grown-up oxide film is about 30-40nm.

[0017] At least \*\*\*\*\* of the obtained sample shows a consistency to drawing 1. As for an axis of abscissa, at least \*\*\*\*\* obtained by the axis of ordinate in the flow rate of hydrogen and oxygen shows a consistency. Rather than 1:1, interface state density has been improved rapidly in the place with much hydrogen, and the flow rate of hydrogen:oxygen is saturated more than with it so that it may understand clearly from drawing. Hydrogen: As for the point of 0, the flow rate of oxygen means oxidation in dry oxygen, and, at least in \*\*\*\*\*, about 1/ of consistencies has become 3 in the place which made flow rate of hydrogen:oxygen 1.25 or more compared with it. Namely, hydrogen: Understand the flow rate of oxygen that it is [ 1:1 or more ] important to carry out to 1.3 or more still more desirably.

[0018] Since there was no problem of contamination which was described above and installation was easily done in pie ROJIE nick oxidation, in the process of a silicon semi-conductor, it was often used. However, the quantity-of-gas-flow ratio is seldom examined by the process of a silicon semi-conductor. At least \*\*\*\*\* of SiC finds out that a consistency is dependent on a quantity-of-gas-flow ratio, and this invention clarifies the optimal presentation for it, as a result of applying pie ROJIE nick oxidation to SiC and experimenting moreover using control of flow rate being easy.

[0019] The artificer showed clearly that annealing time amount is shortened and that the ambient atmosphere which contains hydrogen or water as an ambient atmosphere at the time of cooling is as effective in reduction of a consistency as \*\*\*\*\* in previous application and Japanese Patent Application No. 8-211796. Since it cooled in nitrogen and is not satisfied with the above-mentioned experiment of the condition, if it is made such, it will be thought that it can decrease further.

[0020] It experimented about the cooling rate after oxidation using the same substrate as [experiment 2], next experiment 1. Here, hydrogen oxidized by 8l. / min, and, as for oxidation, oxygen oxidized in the ambient atmosphere of 4.5l. / min. Oxidation temperature and time amount presupposed that it is the same as experiment 1. However, annealing did not carry out, but made next cooling the same ambient atmosphere as the time of oxidation, and ejection temperature was made into 800 degrees C.

[0021] Drawing 2 shows the experimental result and at least \*\*\*\*\* is property drawing of the cooling rate dependency after oxidation of a consistency. An axis of abscissa is a cooling rate and an axis of ordinate is an interface-state-density consistency. It turns out that a cooling rate has big effect on an interface-state-density consistency from drawing, and a good interface property consistency will be obtained if it is a rate below 3 degrees C / min. Although the

experimental value of 3 degrees C / min is a little large value as compared with the data of experiment 1, this is because ejection temperature is high so that it may become clear in the next experiment 3.

[0022] It is slow to reference, such as above Shenoy and J.N. It is fast although the example which made the cooling rate late is in about 4 degrees C / min as pull. It is what was performed to pull (quenching), and if it experiments in a cooling rate dependency to the field below 3 degrees C / min like this invention, it does not break, and annealing of an argon ambient atmosphere supposes that it is indispensable, and ejection temperature is also as high as 900 degrees C.

[0023] Although it is generally possible to enlarge a cooling rate for time amount compaction of a process, for reduction of an interface-state-density consistency, the later one of a cooling rate is good. However, as a minimum on actual, they are 0.3 degrees C / min extent, since the time amount of a process is prolonged, if not much late. Since the gas containing a hydrogen atom is suitable as an ambient atmosphere at the time of cooling as described in application of the above-mentioned artificer's point, there is nothing at the translation that it must not necessarily be the mixed gas of the hydrogen and oxygen as this experiment 2 also as requirements for this invention.

[0024] In addition, the inclination with the same said of the example of wet oxidation was seen. As a supplement of the [experiment 3] experiment 2, it experimented about the temperature requirement which needs annealing after oxidation using the same substrate as experiment 1. Hydrogen oxidized by 8l. / min, oxygen oxidized in the ambient atmosphere of 4.5l. / min, and oxidation also conducted this experiment the same [ oxidation temperature and time amount ] as experiment 1.

[0025] Experiment 3a cooled the range of 1100-900 degrees C with the cooling rate of 3 degrees C / min, and cooled the range of 900-800 degrees C with the cooling rate of 1.5 degrees C / min. Experiment 3b cooled the range of 1100-900 degrees C with the cooling rate of 1.5 degrees C / min, and cooled the range of 900-800 degrees C with the cooling rate of 3 degrees C / min. Ejection temperature made all 800 degrees C.

[0026] The experimental result was also shown in drawing 2. Experiment 3a was the same interface-state-density consistency as what cooled all the range of 1100-800 degrees C with the cooling rate of 1.5 degrees C / min in the experiment 2. From now on, especially as a temperature requirement to be cooled slowly, it will turn out that the range of 900 degrees C or less is important.

[0027] It experimented about the ejection temperature after oxidation using the same substrate as the [experiment 4] experiment 1. Hydrogen oxidized by 8l. / min, oxygen oxidized in the ambient atmosphere of 4.5l. / min, and oxidation also conducted this experiment the same [ oxidation temperature and time amount ] as experiment 1. However, annealing did not carry out, but made next cooling the same ambient atmosphere as the time of oxidation, and the cooling rate was set to 3 degrees C / min.

[0028] Drawing 3 shows the experimental result and at least \*\*\*\*\* is property drawing of the ejection temperature dependence after oxidation of a consistency. An axis of abscissa is ejection temperature and an axis of ordinate is an interface-state-density consistency. It turns out that ejection temperature has big effect on an interface-state-density consistency from drawing, and a low interface-state-density consistency is obtained by ejection 900 degrees C or less. The effect of ejection temperature is dramatically large, and the difference beyond twice is seen, respectively at 900 degrees C, 800 degrees C, 800 degrees C, and 700 degrees C. whose measured value in 3 degrees C / min of experiment 2 was large -- ejection temperature -- it is because it was high.

[0029] Although the example which performed wet oxidation of a 800-degree C addition in reference, such as above Lipkin and L.A., is indicated, rather, the result of 800 degrees C is getting worse than 950 degrees C, and does not suggest that the one where ejection temperature is lower is good like this invention. Although it generally tends to be thought for the process time amount compaction after oxidation that it will take out early if possible, by interface state density being greatly dependent on the ejection temperature, and making ejection



temperature after cooling low shows that an interface-state-density consistency is improvable.  
[0030] What is necessary is just gas which contains a hydrogen atom as an ambient atmosphere at the time of cooling also in this case.

[0031]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, in the thermal oxidation film formation approach of a silicon carbide semiconductor device, at least \*\*\*\*\* can reduce a consistency by examining the hydrogen:oxygen flow rate at the time of pie ROJIE nick oxidation, an after [ oxidation ] cooling rate, the wafer ejection temperature after oxidation, etc.

[0032] At least \*\*\*\*\* is size the place which \*\* that a consistency is the important property of an MOS mold semiconductor device, and reduces the consistency by this invention to utilization of the MOS mold semiconductor device of silicon carbide.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Hydrogen at least whose \*\*\*\*\* is a consistency: Property drawing showing an oxygen flow rate dependency

[Drawing 2] Property drawing in which at least \*\*\*\*\* shows the cooling rate dependency after oxidation of a consistency

[Drawing 3] Property drawing in which at least \*\*\*\*\* shows the wafer ejection temperature dependence after oxidation of a consistency

[Drawing 4] The temperature flow chart of a thermal oxidation process

### [Description of Notations]

A Temperature-up process

B Oxidation process

C Annealing process

D Cooling process

t1 Oxidation time amount

t2 Annealing time amount

tu Heating up time

td Cooldown delay

T1 Insertion temperature

T2 Oxidation temperature

T3 Ejection temperature

---

[Translation done.]

#7007-6736

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-31691

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/316  
29/78

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316  
29/78

S

3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-189954  
(22) 出願日 平成9年(1997) 7月15日  
(31) 優先権主張番号 特願平9-123619  
(32) 優先日 平9(1997) 5月14日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

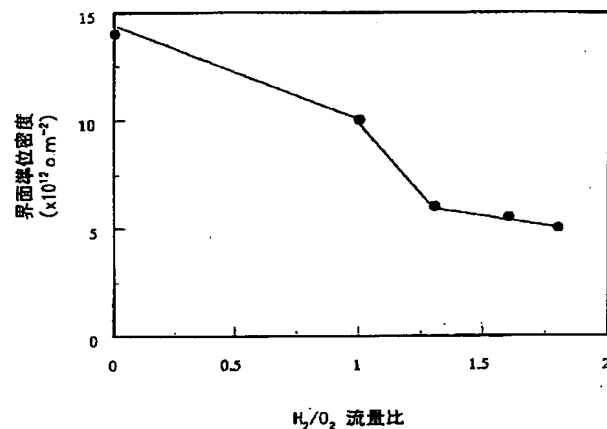
(71) 出願人 000005234  
富士電機株式会社  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
(72) 発明者 上野 勝典  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 篠部 正治

(54) 【発明の名称】 炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成後の界面単位密度を低減する。

【解決手段】(1) 水素と酸素を導入して熱酸化するパイロジェニック酸化によって酸化けい素膜を成長させる熱酸化膜形成方法において、水素と酸素の流量比を1:1よりも水素の流量が多い流量比とする。(2) 酸化後の冷却を水素原子を含む雰囲気中でおこない、その冷却速度を0.3~3℃/minの範囲とする。(3) 酸化、冷却後の取り出し温度を900℃以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】加熱された炭化けい素表面上に、水素と酸素を導入して熱酸化するパイロジェニック酸化によって酸化けい素膜を成長させる熱酸化膜形成方法において、水素と酸素の流量比を 1 : 1 よりも水素の流量が多い流量比とすることを特徴とする炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 2】加熱された炭化けい素表面上に、熱酸化によって酸化けい素膜を成長させる熱酸化膜形成方法において、酸化後の冷却過程が水素原子を含む雰囲気でおこなわれ、その冷却速度が  $0.3 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$  の範囲にあることを特徴とする炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 3】少なくとも  $900^\circ\text{C}$  以下の範囲を  $0.3 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$  の冷却速度で冷却することを特徴とする請求項 2 記載の炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 4】加熱された炭化けい素表面上に、熱酸化によって酸化けい素膜を成長させる熱酸化膜形成方法において、酸化後の冷却過程が水素原子を含む雰囲気でおこなわれ、炉からの炭化けい素の取り出し温度が  $900^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 5】加熱された炭化けい素表面上に、熱酸化によって酸化けい素膜を成長させる熱酸化膜形成方法において、酸化後の冷却過程が水素原子を含む雰囲気でおこなわれ、炉からの炭化けい素の取り出し温度が  $800^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 6】酸化後の冷却過程が水素原子を含む雰囲気でおこなわれ、その冷却速度が  $0.3 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 7】酸化後の冷却過程が水素原子を含む雰囲気でおこなわれ、少なくとも  $900^\circ\text{C}$  以下の範囲を  $0.3 \sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$  の冷却速度で冷却することを特徴とする請求項 1 に記載の炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 8】炉からの炭化けい素の取り出し温度が  $900^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、6 または 7 のいずれかに記載の炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

【請求項 9】炉からの炭化けい素の取り出し温度が  $800^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする請求項 1、2、3、6 または 7 のいずれかに記載の炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、炭化けい素を用い、MOS（金属—酸化膜—半導体）構造を有する炭化

けい素半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭化けい素（以下 SiC と記す）は、バンドギャップが広く、また最大絶縁電界がシリコンと比較して一桁も大きいことから、次世代の電力用半導体素子への応用が期待されている材料である。そして、 $6\text{H-SiC}$  や  $4\text{H-SiC}$  などの単結晶が、かなり高品質で製造できるようになってきている。これらは、閃亜鉛鉱型とウルツ鉱型とが積層された形のアルファ相 SiC である。これまでに、ショットキーダイオード、縦形 MOSFET、サイリスタなどの試作が実現し、その特性から従来のシリコンと比較して非常に特性が良好なことが確認されている。

【0003】最近のシリコン LSI は、MOS 構造を利用した MOS 型半導体装置が主流となっているが、その際、シリコン基板を高温で、例えば酸素或いは水蒸気を含む酸化性雰囲気に曝す、いわゆる熱酸化により、基板表面に酸化けい素膜（以下  $\text{SiO}_2$  膜と記す）が生じ、その  $\text{SiO}_2$  膜を絶縁膜として利用している。SiC はシリコンと同様に、熱酸化によって表面に、良好な半導体—絶縁膜界面をもつ  $\text{SiO}_2$  膜が得られ、その  $\text{SiO}_2$  膜をゲート絶縁膜や安定化膜として利用することができることから、同様に MOS 型半導体装置への適用が可能である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】SiC では、シリコンと同様に熱酸化により表面に  $\text{SiO}_2$  膜が成長する。この  $\text{SiO}_2$  膜と SiC との界面は清浄で、成長した  $\text{SiO}_2$  膜は表面の保護膜や MOS 型半導体装置のゲート絶縁膜として利用可能であることは上に述べた。但しこれまでのところ、SiC においては、熱酸化によって  $\text{SiO}_2$  膜を形成した場合、 $\text{SiO}_2$  膜と SiC との間に発生する界面単位密度がシリコン基板の場合と比較して非常に多いという報告が、多数なされている。[例えば、Shenoy, J. N. 他: J. of Electron Materials, Vol. 24, (1995) p. 303] 界面単位密度が多いことは、極く表面に近い部分のキャリアを制御する MOS 型半導体装置にとって、致命的である。このため、界面単位密度を減少させる試みが、幾つかなされている。ここで、以下の説明を容易にするため、酸化工程について説明する。

【0005】図 4 は、典型的な酸化工程の、温度変化を表すフローチャートである。すなわち、横軸は時間、縦軸は温度を表している。酸化する温度よりも低い温度  $T_1$  においてウェハを酸化炉に導入し、その後、炉の温度を酸化温度  $T_2$  まで上昇させる時間  $t_u$  の工程が、A のプロセスである。その後、温度  $T_2$  で  $t_1$  の時間だけ酸化をおこなう。この際、酸化炉内には、酸化性雰囲気としてスチームや、水蒸気を含ませた酸素であるウェット酸素、或いは水蒸気を含まないドライ酸素などが流れる。この工程 B が、酸化工程となる。そのあと、酸化と

同一温度、またはそれ以外の温度において、例えば適当なガス中でのアニール工程Cを経て、炉は冷却される（工程D、時間 $t_d$ ）。最後に温度 $T_3$ でウェハが炉から取り出される。一般にシリコン半導体装置の製造工程においては、界面準位密度の低減等のため、窒素やアルゴン等の不活性ガス中でのアニールが必要とされている。図では、アニール時間を $t_2$ として示した。又、アニール温度を酸化温度と同一としたが、変えても良い。

【0006】これまでの報告では、酸化前処理として紫外線照射やプラズマ処理が良いとの報告がある。また、界面準位密度を減少させる試みはいくつかなされている。例えば、von Kamienski E. S. 他等は、Materials Sci. and Eng. B29, (1995) p. 131 において、ウェット酸化が、ドライ酸化より良好なことおよび酸化後のアルゴン、またはフォーミングガス中でのアニールが、界面準位密度を減少させることを示した。またShenoy, J. N. 等は、J. Electr. Mat. 24, (1995) p. 303 において、酸化前の前処理や、挿入温度等が重要であることを記した。更に、Lipkin L. A. 等は、Proc. 26th IEEE Semicond. Interface Specialist Conf. (1995) p. 131 において、酸化温度より低い温度で、追加のウェット酸化をおこなうことが界面準位の低減に良いとしている。

【0007】このような試みがあるものの、SiCでは界面準位は依然として高い水準にあり、安定して良好な界面準位を得ることは、非常に困難であり、その改善が要望されている。従来純水を加熱し、そこに酸素をバブリングする所謂ウェット酸化の方法が取られていたが、その方法では水と酸素の分圧比のコントロールが困難なこと、およびバブル時に水滴が巻き込まれて汚染が発生し易いという問題がある。

【0008】以上の問題に鑑み本発明の目的は、組成制御が容易で、界面準位を低減できる炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題解決のため本発明は、パイロジェニック酸化によることとした。すなわち、加熱された炭化けい素表面上に、水素と酸素を導入して熱酸化するパイロジェニック酸化によって酸化けい素膜を成長させる熱酸化膜形成方法において、水素と酸素の流量比が1:1よりも水素の流量が多い流量比となるようにするものとする。

【0010】パイロジェニック酸化時の水素と酸素の流量比の影響を説明するメカニズムの詳細は不明であるが、後述の実験結果が示すように、水素と酸素の流量比を1:1以上とすると、界面準位密度が急減する。また、熱酸化により酸化膜を形成した後、酸化後の冷却過程が水素原子を含む雰囲気でおこなわれ、その冷却速度が0.3~3℃/minの範囲にあることがよい。

【0011】そのようにすれば、後述の実験結果が示すように、界面準位密度が約20%減少する。但し、余り

冷却速度が遅いと、時間がかかるので下限としては、0.3℃/min以上が望ましい。熱酸化膜後の冷却過程において、少なくとも900℃以下の範囲を0.3~3℃/minの冷却速度で冷却するものとする。

【0012】後述の実験結果が示すように、特に低温範囲の冷却速度を徐冷すれば、高温から徐冷したと同じ効果が得られる。更に、酸化後の冷却過程が水素原子を含む雰囲気でおこなわれ、炉からの炭化けい素の取り出し温度が900℃以下、更に望ましくは800℃以下であることが良い。

【0013】そのようにすれば、後述の実験結果が示すように、界面準位密度が大幅に減少する。メカニズムの詳細は不明である。これらの手段を重ねると更に、重複した効果が得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明の炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法を、パイロジェニック酸化を実施例として記す。この方法は気体の水素と酸素を導入し、反応させて水を生成し、これによってウェット雰囲気を得るものである。熱酸化時のプロセス条件を吟味することによって、MOS型半導体装置の重要な特性である界面準位密度を低減する方法を得た。

【0015】以下図を参照しながら、実験結果を説明し、界面準位密度を低減する方法の詳細を述べる。

【実験1】 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度のA1ドープ、面方位(0001)シリコン面のp型SiCを用いた。

【0016】炉の昇温時には、ドライ酸素を流しているが、これは、ウェット雰囲気でも不活性雰囲気でも構わない。昇温後、種々の流量比の酸素と水素とを流して、1100℃、5時間、パイロジェニック酸化をおこない比較した。アニールは1100℃で30分間、冷却速度は、毎分3℃とし、700℃で炉から取り出した。アニール、および冷却中の雰囲気は、窒素である。成長した酸化膜の厚さは約30~40nmである。

【0017】得られた試料の界面準位密度を図1に示す。横軸は水素と酸素の流量比を、縦軸に得られた界面準位密度を示したものである。図から明らかにわかるように、水素：酸素の流量比が1:1よりも水素の多いところで、急激に界面準位が改善されて、それ以上では飽和している。水素：酸素の流量比が0の点は、ドライ酸素中での酸化を意味しており、それに比べ、水素：酸素の流量比を1.25以上とした所では、界面準位密度が約1/3になっている。すなわち、水素：酸素の流量比を1:1以上、更に望ましくは1.3以上にすることが重要であることがわかる。

【0018】パイロジェニック酸化では、前に記したような汚染の問題がなく、導入が容易にできることから、シリコン半導体のプロセスではしばしば用いられてきた。しかし、シリコン半導体のプロセスではガス流量比

については、余り検討されていない。本発明は、パイロジェニック酸化をSiCに適用し、しかも流量比の制御が容易であることを利用して実験をおこなった結果、SiCの界面単位密度がガス流量比に依存することを見だし、最適な組成を明らかにしたものである。

【0019】発明者は、先の出願、特願平8-211796において、アニール時間を短くすることと、冷却時の雰囲気として水素、または水を含有する雰囲気界面単位密度の低減に有効であることを明らかにした。上記の実験では、窒素中で冷却したので、その条件を満足していないので、もしそのようにすれば、更に低減することができると考えられる。

【0020】【実験2】次に、実験1と同じ基板を用いて酸化後の冷却速度について実験した。ここでは酸化は、水素が8リットル/min、酸素が4.5リットル/minの雰囲気中で酸化した。酸化温度、時間は実験1と同じとした。ただしアニールはおこなわず、後の冷却は、酸化時と同じ雰囲気とし、取り出し温度は800℃とした。

【0021】図2はその実験結果を示しており、界面単位密度の酸化後の冷却速度依存性の特性図である。横軸は冷却速度、縦軸は界面単位密度である。図から冷却速度は界面単位密度に大きな影響を与え、3℃/min以下の速度であれば、良好な界面特性密度が得られることがわかる。3℃/minの実験値が、実験1のデータと比較してやや大きい値になっているが、これは次の実験3で明らかになるように、取り出し温度が高いためである。

【0022】前出のShenoy, J. N. 等の文献に、slow pullとして、約4℃/minに冷却速度を遅くした例はあるが、fast pull（急冷）に対しておこなったもので、本発明のように3℃/min以下の領域まで冷却速度依存性の実験をおこなってはならず、またアルゴン雰囲気のアニールが不可欠としており、取り出し温度も900℃と高い。

【0023】一般にはプロセスの時間短縮のために、冷却速度を大きくすることが考えられるが、界面単位密度の低減のためには、冷却速度は遅い方がよい。但し、余り遅くしては、プロセスの時間が延びるので、実際上の下限としては、0.3℃/min程度であろう。前出の発明者の先の出願に記したように冷却時の雰囲気として、適するのは水素原子を含むガスであるので、本発明の要件としても、必ずしも本実験2の通りの水素と酸素の混合ガスでなければならない訳では無い。

【0024】尚ウェット酸化の例についても同様の傾向が見られた。

【実験3】実験2の補足として、実験1と同じ基板を用いて、酸化後徐冷が必要な温度範囲について実験した。この実験でも酸化は、水素が8リットル/min、酸素が4.5リットル/minの雰囲気中で酸化し、酸化温

度、時間は実験1と同じとした。

【0025】実験3aは、1100~900℃の範囲を3℃/minの冷却速度で冷却し、900~800℃の範囲を1.5℃/minの冷却速度で冷却した。実験3bは、1100~900℃の範囲を1.5℃/minの冷却速度で冷却し、900~800℃の範囲を3℃/minの冷却速度で冷却した。いずれも取り出し温度は800℃とした。

【0026】図2に、その実験結果をも示した。実験3aは、実験2において1100~800℃の全範囲を1.5℃/minの冷却速度で冷却したものと、同じ界面単位密度であった。これから、徐冷が必要な温度範囲としては、特に900℃以下の範囲が重要であることがわかる。

【0027】【実験4】実験1と同じ基板を用いて酸化後の取り出し温度について実験した。この実験でも酸化は、水素が8リットル/min、酸素が4.5リットル/minの雰囲気中で酸化し、酸化温度、時間は実験1と同じとした。ただしアニールはおこなわず、後の冷却は、酸化時と同じ雰囲気とし、冷却速度は3℃/minとした。

【0028】図3は、その実験結果を示しており、界面単位密度の酸化後の取り出し温度依存性の特性図である。横軸は取り出し温度、縦軸は界面単位密度である。図から取り出し温度は、界面単位密度に大きな影響を与え、900℃以下での取り出しにより、低い界面単位密度が得られることがわかる。取り出し温度の影響は非常に大きく、900℃と800℃、800℃と700℃では、それぞれ倍以上の差が見られる。実験2の3℃/minでの測定値が、大きかったのは取り出し温度が高かったためである。

【0029】前出のLipkin, L. A. 等の文献に、800℃で追加のウェット酸化を行った例が記載されているが、800℃の結果はむしろ950℃より悪くなっている、本発明のように取り出し温度が低いほうが良いことを示唆するものではない。一般には、酸化後プロセス時間短縮のため、なるべく早くとりだそうと考えられがちであるが、界面単位はその取り出し温度に大きく依存しており、冷却後の取り出し温度を低くすることによって、界面単位密度が改善できることがわかる。

【0030】この場合も、冷却時の雰囲気としては、水素原子を含むガスであればよい。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、炭化けい素半導体装置の熱酸化膜形成方法においては、パイロジェニック酸化時の水素：酸素流量比、酸化後冷却速度、酸化後ウェハ取り出し温度等を吟味することによって、界面単位密度を低減することができる。

【0032】界面単位密度はMOS型半導体装置の重要な特性であり、本発明によりその密度を低減すること

は、炭化けい素のMOS型半導体装置の実用化に資する  
ところ大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】界面準位密度の水素：酸素流量比依存性を示す  
特性図

【図2】界面準位密度の酸化後冷却速度依存性を示す特  
性図

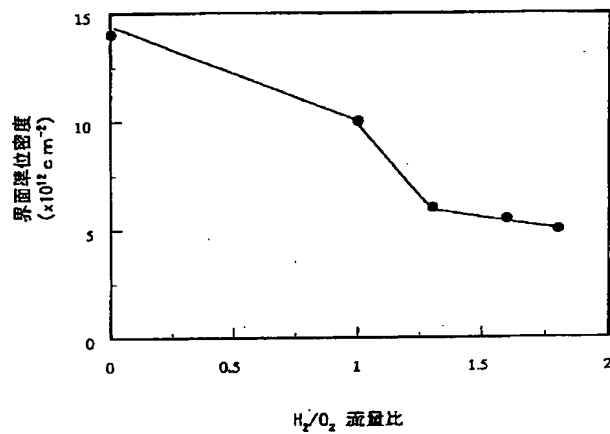
【図3】界面準位密度の酸化後ウェハ取り出し温度依存  
性を示す特性図

【図4】熱酸化工程の温度フローチャート

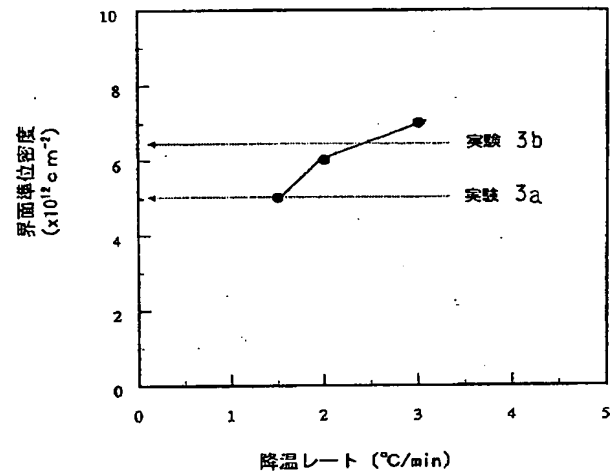
【符号の説明】

A	昇温工程
B	酸化工程
C	アニール工程
D	冷却工程
t <sub>1</sub>	酸化時間
t <sub>2</sub>	アニール時間
t <sub>u</sub>	昇温時間
t <sub>d</sub>	冷却時間
T <sub>1</sub>	挿入温度
T <sub>2</sub>	酸化温度
T <sub>3</sub>	取り出し温度

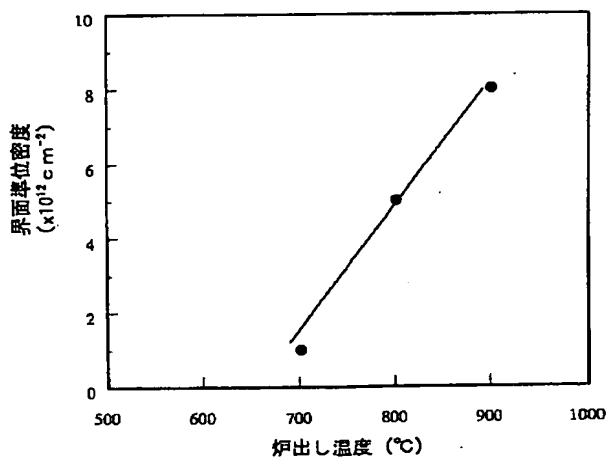
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

